

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-082694

(43)Date of publication of application : 18.03.2004

(51)Int.Cl.

B41M 5/00
B41J 2/01

(21)Application number : 2003-125196

(71)Applicant : CANON FINETECH INC

(22)Date of filing : 30.04.2003

(72)Inventor : KAKIHARA HIROSHI
KONO KENICHI
TOMIHARA HAYATO

(30)Priority

Priority number : 2002164103

Priority date : 05.06.2002

Priority country : JP

2002171118

12.06.2002

2002194129

03.07.2002

JP

JP

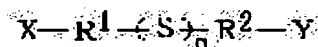
(54) MEDIUM TO BE RECORDED

(57)Abstract:

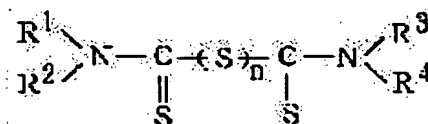
PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a medium to be recorded which exhibits high image density, good color tones and ink absorbency, suppresses fading and discoloration of an image during long-term preservation, concurrently improves migration of dye ink, and further suppresses yellowing on a white ground.

SOLUTION: One or more ink receiving layers are provided on at least one of surfaces of a base material. The receiving layer contains, as a binder, a water-soluble resin and/or a water dispersive resin, inorganic particles (A), at least one of compounds (B) expressed by general formulas (1) to (4), an acrylamide-diallylamine hydrochloride copolymer (C) and a boronic compound (D), wherein the ratio in masses of (A), (B), (C) and (D) are expressed by $4 \times (B + C + D) \leq A$ and $(B/D):C = 0.1:5$ to $15:0.1$.

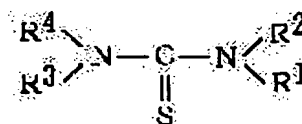
一般式 (1)



一般式 (2)



一般式 (3)



一般式 (4)



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of

THIS PAGE BLANK (USPTO)

rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(51) Int. Cl.⁷

F 1

テーマコード (参考)

B 4 1 M 5/00

B 4 1 M 5/00

B

2 C 0 5 6

B 4 1 J 2/01

B 4 1 J 3/04

I O 1 Y

2 H 0 8 6

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 33 頁)

(21) 出願番号	特願2003-125196 (P2003-125196)	(71) 出願人	000208743
(22) 出願日	平成15年4月30日 (2003.4.30)		キヤノンファインテック株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2002-164103 (P2002-164103)		茨城県水海道市坂手町5540-11
(32) 優先日	平成14年6月5日 (2002.6.5)	(74) 代理人	100077698
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 吉田 勝広
(31) 優先権主張番号	特願2002-171118 (P2002-171118)	(74) 代理人	100098707
(32) 優先日	平成14年6月12日 (2002.6.12)		弁理士 近藤 利英子
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	垣平 洋
(31) 優先権主張番号	特願2002-194129 (P2002-194129)		茨城県水海道市坂手町5540-11 キ
(32) 優先日	平成14年7月3日 (2002.7.3)		ヤノンファインテック株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	河野 健一
			茨城県水海道市坂手町5540-11 キ
			ヤノンファインテック株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 被記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 画像濃度が高く良好な色調とインク吸収性を示し、かつ長期保存における画像の退色および変色が抑制され、かつ染料インクのマイグレーションを同時に改善し、さらに白地部の黄変についても抑制された被記録媒体を提供すること。

【解決手段】 基材の少なくとも一方の面に1層以上のインク受容層を設け、該受容層が、バインダーとして水溶性樹脂および/または水分散性樹脂と、無機微粒子 (A) と、一般式 (1) ~ (4) で表される少なくとも1種の化合物 (B) と、アクリルアミド-ジアリルアミン塩酸塩共重合体 (C) と、ホウ素化合物 (D) とを含有し、上記 (A)、(B)、(C) および (D) の質量比率が

$$4 \times (B + C + D) \leq A \cdots \text{式 (1)}、\text{かつ}$$

$$(B/D) : C = 0.1 : 5 \sim 15 : 0.1 \cdots \text{式 (2)}$$

であることを特徴とする被記録媒体。

【選択図】 なし

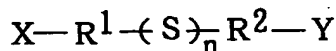
【特許請求の範囲】

【請求項1】

基材の少なくとも一方の面に1層以上のインク受容層を設け、該受容層が、バインダーとして水溶性樹脂および/または水分散性樹脂と、無機微粒子(A)と、下記一般式(1)、一般式(2)、一般式(3)および一般式(4)で表される少なくとも1種の化合物(B)と、アクリルアミド-ジアリルアミン塩酸塩共重合体(C)と、ホウ素化合物(D)とを含有し、上記(A)、(B)、(C)および(D)の質量比率が
 $4 \times (B+C+D) \leq A \cdots \text{式(1)}$ 、かつ
 $(B/D) : C = 0.1 : 5 \sim 15 : 0.1 \cdots \text{式(2)}$
 であることを特徴とする被記録媒体。

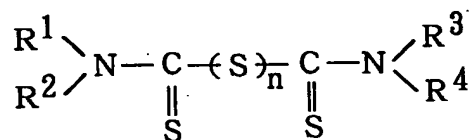
10

一般式(1)



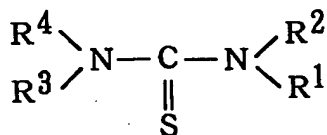
(式中XおよびYは同一若しくは異なってもよく、それぞれ独立にCOOH基或いはOH基を表す。また、 R^1 および R^2 は同一若しくは異なってもよく、アルキレン基またはアリーレン基を表す。nは1または2の整数を表す。)

一般式(2)



(式中、 $R^1 \sim R^4$ は、同一若しくは異なってもよく、水素原子、アルキル基またはアリール基を表す。また、 R^1 および R^2 の何れか一方と R^3 および R^4 の何れか一方とが環を形成してもよい。nは1、2または4の整数を表す。)

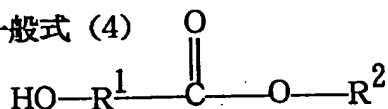
一般式(3)



(式中、 $R^1 \sim R^4$ は、同一若しくは異なってもよく、水素原子、アルキル基、アリール基または $-NR^5R^6$ で示される基を表し、 R^5 および R^6 は、水素原子、炭素数1~5のアルキル基、フェニル基または $-NR^7CSNR^8R^9$ で示される基(但し、 $R^7 \sim R^9$ は、水素原子、炭素数1~5のアルキル基またはフェニル基からなり、それぞれ同一若しくは異なってもよい)を表す。また、 R^1 および R^2 の何れか一方と R^3 および R^4 の何れか一方とが環を形成してもよい。)

40

一般式(4)



(式中、 R^1 はアリーレン基を表し、 R^2 はアルキル基、アリール基、ベンジル基、またはシクロヘキシル基を表し、 R^1 または R^2 は、置換基を有していてもよい。)

50

【請求項2】

基材の少なくとも一方の面に、上層のインク受容層を設け、該受容層が、バインダーとして水性樹脂および／または水分散性樹脂と、無機微粒子と、請求項1に記載の一般式(4)で表される化合物と、ホウ素化合物と、アクリルアミド-ジアリルアミン塩酸塩共重合体と、硫黄化合物とが含有され、かつ前記無機微粒子の動的光散乱法により測定される平均粒径(d)および多分散指数($\mu / \langle \Gamma \rangle^2$)が下記式(3)および式(4)を満たすことを特徴とする被記録媒体。

$$150 \text{ nm} \leq d \leq 250 \text{ nm} \cdots \text{式(3)}$$

$$0.01 \leq \mu / \langle \Gamma \rangle^2 \leq 0.20 \cdots \text{式(4)}$$

【請求項3】

前記硫黄化合物が、請求項1に記載の一般式(1)、一般式(2)および一般式(3)で表される化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物である請求項2に記載の被記録媒体。

【請求項4】

前記インク受容層が、さらにベンゾトリアゾール系化合物を含む請求項1または2に記載の被記録媒体。

【請求項5】

前記ベンゾトリアゾール系化合物の含有量が、前記無機微粒子100質量部当たり0.05～3質量部である請求項4に記載の被記録媒体。

【請求項6】

前記基材が、レジコート紙である請求項1または2に記載の被記録媒体。

【請求項7】

バインダーが、ポリ酢酸ビニルを加水分解して得られる平均重合度が300～5,000およびケン化度は70～100%未満のポリビニルアルコールである請求項1または2に記載の被記録媒体。

【請求項8】

前記無機微粒子が、水酸化アルミニウム、アルミナおよびペーマイト構造または擬ペーマイト構造のアルミナ水和物の少なくとも1種である請求項1または2に記載の被記録媒体。

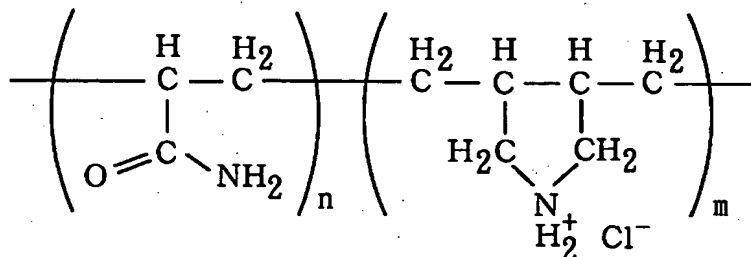
【請求項9】

前記無機微粒子が、炭素数12～22のアルミニウムアルコキシドから製造したペーマイト構造または擬ペーマイト構造のアルミナ水和物である請求項1または2に記載の被記録媒体。

【請求項10】

アクリルアミド-ジアリルアミン塩酸塩共重合体が、下記一般式(5)で表される共重合体である請求項1または2に記載の被記録媒体。

一般式(5)



(式中のモル分率 m は0.01～0.99であり、モル分率 n は0.99～0.01である。)

【請求項11】

10

20

30

50

前記のモル分率 m が0.15～0.95の範囲であり、モル分率 n が0.85～0.95の範囲である請求項10に記載の被記録媒体。

【請求項12】

前記インク受容層に含まれるホウ素化合物が、ホウ酸またはホウ酸塩である請求項1または2に記載の被記録媒体。

【請求項13】

前記インク受容層が、無機微粒子100質量部、水溶性樹脂および/または水分散性樹脂3.33～100質量部、前記一般式(1)～(4)で表される少なくとも1種の化合物0.5～15質量部、アクリルアミド-ジアリルアミン塩酸塩共重合体0.05～5質量部、およびホウ素化合物1～5質量部からなる請求項1または2に記載の被記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、インクによる記録に好適な被記録媒体に関し、特にインクジェット記録方式を利用したプリンターやプロッターに適用した際に、印字特性に優れ、長期保存における画像の退色、変色、印字後の染料のマイグレーションが抑制され、さらに白地部の黄変についても抑制された被記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】

インクジェット記録方式は、インクの微小液滴を種々の作動原理により飛翔させ、紙などの記録媒体に付着させることで画像や文字などの記録を行う記録方式である。また、インクジェット記録方式は、高速印字性、低騒音性および記録パターンの融通性に優れ、さらに多色化を容易に行うことができ、現像および画像定着が不要であるといった特徴がある。特に、多色インクジェット方式で形成された画像は、製版方式による多色印刷やカラー写真方式による印画と比較しても遜色のない記録を得ることが可能で、作成部数が少ない場合には通常の印刷技術や写真技術より印刷コストが安価に済むという利点もあることから、近年、各種情報機器の画像記録装置として急速に普及している。例えば、デザイン業界におけるイメージデザインのアウトプット、写真画質が要求される印刷分野におけるカラー版下の作製、頻繁に取り替えられる看板や商品の見本など、フルカラー画像記録が必要な分野へと幅広く応用されつつある。

【0003】

このようなインクジェット記録方式において、記録の高速化、高精細化、或いはフルカラー化といった記録特性を向上させるため、記録装置や記録方法の改良が行われてきたが、それに伴い被記録媒体にもより高度な特性が要求されるようになってきた。すなわち、被記録媒体に求められる特性としては、印字ドットの濃度が高く鮮やかで明るい色調が出せること、コントラストが高いこと、印字ドットが重なってもインクが流れ出したり、滲んだりしないような高いインク吸収性を有すること、インクの横方向への拡散が必要以上に大きくならず真円に近い印字ドット形状であること、さらにドットの周辺が滑らかで、ぼやけないことなどが挙げられる。

【0004】

これらの要求に対して、従来から幾つかの提案がなされてきた。例えば、特許文献1には、低サイズ原紙に表面加工用の塗料を薄く塗布し、インクの吸収性を高めた一般紙タイプの被記録媒体が開示されている。特許文献2～4には、前記一般紙タイプの欠点となっていたドットの形状、濃度或いは色調の再現性を改善するために、基材上にシリカなどの含ケイ素系無機顔料と水系バインダーからなる塗工液を塗布したコートタイプの被記録媒体が開示されている。さらに銀塩写真並みの表面光沢性を得るために、インク受容層にキャストを施したり、或いはインク受容層に吸水性ポリマーを使用することが試みられたが、前者では十分な光沢性が得られず、後者ではシリカなどの無機顔料からなるインク受容層に比べ、インクの吸収速度が遅いという欠点があった。

【0005】

そこで、インクの吸収性、光沢性および透明性を高めたものとして、微細なアルミナ水和物を水溶性のバインダーとと被記録媒体上に塗布した被記録媒体が提案された。例として、特許文献5には、多孔質のカチオン性アルミナ水和物を含有する塗工層を有する記録紙が開示されている。また、特許文献6～12では、擬ペーマイト構造を有するアルミナ水和物を含有する記録シートが開示されている。特に、特許文献9や特許文献13には、擬ペーマイト構造のアルミナゾルと、ホウ酸またはホウ酸塩を含有する記録シートが開示されている。しかしながら、このような無機微粒子を含有した被記録媒体では、光やオゾンなどによって記録された画像が退色したり、特定の条件によっては未印字部の白地が黄色く着色することがあった。

【0006】

このような問題を回避するために、各種酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤などを含有させた被記録媒体が提案されている。例えば、特許文献14～16には、フェノール系酸化防止剤、ベンゾフェノン系或いはベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤を含有させた被記録媒体が開示されている。

【0007】

特許文献17にはヒンダードアミン系化合物を含有したものが、特許文献18ではヒドライド系化合物、特許文献19ではアンデカン系化合物、特許文献20ではチオエーテル系化合物をそれぞれ含有した被記録媒体が、特許文献21には鎖式多価カルボン酸を含有した被記録媒体が、特許文献22には芳香核を持つ有機酸を含有した被記録媒体がそれぞれ提案されている。

【0008】

また、特許文献23および特許文献24には、チオ尿素誘導体、チオセミカルバジド誘導体、チオカルボヒドライド誘導体などを含有させた被記録媒体が開示されている。また、特許文献25では、チオ尿素誘導体、チオセミカルバジド誘導体およびチオカルボヒドライド誘導体からの1種類と、ヨウ素、ヨウ化物、ジチオカルバミン酸、チオシアン酸塩およびチオシアン酸エステルからの1種類とをそれぞれ含有させた被記録媒体が開示されている。しかしながら、このような従来の手段では、高温多湿環境に曝された場合、染料のマイグレーションが発生して画像が滲んでしまうなど、実用的でないのが現状であった。さらにフェノール系の酸化防止剤を用いた場合、自身が酸化して黄色く着色するため、白地部が黄変するといった弊害もある。

【0009】

印字後の染料のマイグレーションを防止する方法としては、3級または4級アンモニウム塩を有するカチオン性ポリマーやアルキルケテンダイマー或いはアルケニル無水コハク酸などのサイズ剤をインク受容層中に添加する方法が多く開示されているが、前述した酸化防止剤や光安定剤、紫外線吸収剤はカチオン性ポリマーやサイズ剤と併用すると、マイグレーションの防止効果が無くなったり、画像の退色に関しては効果が無くなるだけでなく、かえって悪化する場合もあり弊害が多い。そのため染料のマイグレーションと画像の退色や変色を同時に防止することは困難であった。

【0010】

【特許文献1】

特開昭52-53012号公報

【特許文献2】

特開昭55-51583号公報

【特許文献3】

特開昭59-230787号公報

【特許文献4】

特開昭64-11877号公報

【特許文献5】

特開昭60-232990号公報

【特許文献6】

10

20

30

40

50

特開平2-276670号公報

【特許文献7】

特開平6-48016号公報

【特許文献8】

特開平6-55829号公報

【特許文献9】

特開平7-76161号公報

【特許文献10】

特開平8-22608号公報

【特許文献11】

特開平10-44585号公報

【特許文献12】

特開平11-34484号公報

【特許文献13】

特開2000-239578公報

【特許文献14】

特開昭57-74192号公報

【特許文献15】

特開昭57-87989号公報

【特許文献16】

特開昭60-72785号公報

【特許文献17】

特開昭61-14659.1号公報

【特許文献18】

特開昭61-154989号公報

【特許文献19】

特開平1-18684号公報

【特許文献20】

特開平1-115677号公報

【特許文献21】

特開平6-286297号公報

【特許文献22】

特開平6-316145号公報

【特許文献23】

特公平4-34953号公報

【特許文献24】

特開平7-314883号公報

【特許文献25】

特開平8-25796号公報

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記の実態に鑑みてなされたものであり、画像濃度が高く良好な色調とインク吸収性を示し、かつ長期保存における画像の退色および変色が抑制され、かつ染料インクのマイグレーションを同時に改善し、さらに白地部の黄変についても抑制された被記録媒体を提供することを目的としている。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、印字品位に優れ長期保存における画像の退色、変色および染料のマイグレーションが抑制された被記録媒体を得るために種々検討を重ねた結果、無機微粒子と水溶性樹脂および／または水分散性樹脂を主成分としたインク受容層を有する被記録媒体にお

10

20

30

40

50

いて、このインク受容層中に、下記一般式(1)で表される化合物、下記一般式(2)で表される化合物、下記一般式(3)で表される化合物、および下記一般式(4)で表される少なくとも1種の化合物(以下「一般式(1)～(4)で表される少なくとも1種の化合物」という)とアクリルアミド-ジアリルアミン塩酸塩共重合体とホウ素化合物を含有させた場合に、前述した課題が解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0013】

すなわち、本発明の第一発明は、基材の少なくとも一方の面に1層以上のインク受容層を設け、該受容層が、バインダーとして水溶性樹脂および/または水分散性樹脂と、無機微粒子(A)と、一般式(1)～(4)で表される少なくとも1種の化合物(B)と、アクリルアミド-ジアリルアミン塩酸塩共重合体(C)と、ホウ素化合物(D)とを含有し、

上記(A)、(B)、(C)および(D)の質量比率が

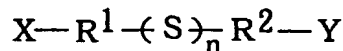
$4 \times (B + C + D) \leq A \cdots \text{式(1)}$ 、かつ

$(B/D) : C = 0.1 : 5 \sim 15 : 0.1 \cdots \text{式(2)}$

であることを特徴とする被記録媒体を提供する。

【0014】

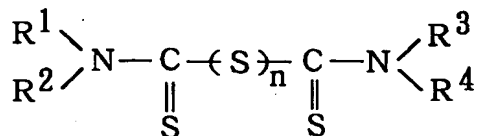
一般式(1)



(式中XおよびYは同一若しくは異なってもよく、それぞれ独立にCOOH基或いはOH基を表す。また、 R^1 および R^2 は同一若しくは異なってもよく、アルキレン基またはアリーレン基を表す。 n は1または2の整数を表す。)

【0015】

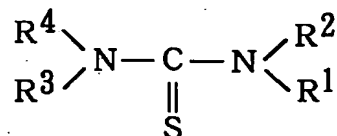
一般式(2)



(式中、 $R^1 \sim R^4$ は、同一若しくは異なってもよく、水素原子、アルキル基またはアリール基を表す。また、 R^1 および R^2 の何れか一方と R^3 および R^4 の何れか一方とが環を形成してもよい。 n は1、2または4の整数を表す。)

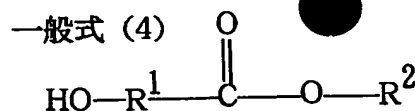
【0016】

一般式(3)



(式中、 $R^1 \sim R^4$ は、同一若しくは異なってもよく、水素原子、アルキル基、アリール基または $-NR^5R^6$ で示される基を表わし、 R^5 および R^6 は、水素原子、炭素数1～5のアルキル基、フェニル基または $-NR^7CSNR^8R^9$ で示される基(但し、 $R^7 \sim R^9$ は、水素原子、炭素数1～5のアルキル基またはフェニル基からなり、それぞれ同一若しくは異なってもよい)を表わす。また、 R^1 および R^2 の何れか一方と R^3 および R^4 の何れか一方とが環を形成してもよい。)

【0017】



(式中、 R^1 はアリーレン基を表し、 R^2 はアルキル基、アリール基、ベンジル基、またはシクロヘキシル基を表し、 R^1 または R^2 は、置換基を有していてもよい。)

【0018】

また、本発明は、第二発明として、基材の少なくとも一方の面に1層以上のインク受容層を設け、該受容層が、バインダーとして水溶性樹脂および/または水分散性樹脂と、無機微粒子と、前記の一般式(4)で表される化合物と、ホウ素化合物と、アクリルアミドージアリルアミン塩酸塩共重合体と、硫黄化合物とが含有され、かつ前記無機微粒子の動的光散乱法により測定される平均粒径(d)および多分散指数($\mu/\langle\Gamma\rangle^2$)が下記式(3)および式(4)を満たすことを特徴とする被記録媒体を提供する。

$$150\text{nm} \leq d \leq 250\text{nm} \cdots \text{式(3)}$$

$$0.01 \leq \mu/\langle\Gamma\rangle^2 \leq 0.20 \cdots \text{式(4)}$$

【0019】

上記第二発明では、前記硫黄化合物が、前記の一般式(1)～(3)で表される化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物であることが好ましい。

【0020】

また、本発明は、第三発明として、前記インク受容層がさらにベンゾトリアゾール系化合物を含む前記第一および第二発明の被記録媒体を提供する。

【0021】

上記インク受容層を有する上記第一～第三発明の被記録媒体は、画像濃度や色調、インク吸収性などの印字特性に優れ、長期保存における画像の退色、変色および染料のマイグレーションが少なく、白地部の黄変についても抑制された被記録媒体である。

【0022】

【発明の実施の形態】

次に好ましい実施の形態を挙げて本発明をさらに詳しく説明する。まず、第一～第三発明について共通する基本的な材料を説明する。

本発明において使用する基材としては、例えば、フィルム、キャストコート紙、バライタ紙、レジコート紙(両面がポリオレフィンなどの樹脂で被覆された樹脂被覆紙)などの紙類からなるものが好ましく使用される。前記フィルムとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリ乳酸、ポリスチレン、ポリアセテート、ポリ塩化ビニル、酢酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレートおよびポリカーボネートなどの透明な熱可塑性樹脂フィルムが挙げられる。

【0023】

また、その他にも、適度のサイジングが施された紙、無サイズ紙、コート紙、無機物の充填または微細な発泡により不透明化されたフィルムからなるシート状物質(合成紙など)：さらにはガラスまたは金属などからなるシートなどを使用してもよい。また、これら基材とインク受容層との接着強度を向上させるため、基材表面にコロナ放電処理や各種アンダーコート処理を施すことも可能である。

【0024】

本発明において使用する無機微粒子(A)としては、インク吸収能が高く、発色性に優れ、高品位の画像が形成可能な無機微粒子であることが好ましい。このような無機微粒子としては、例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、クレイ、タルク、ハイドロタルサイト、珪酸アルミニウム、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、ケイソウ土、アルミナ、コロイダルアルミナ、水酸化アルミニウム、ペーマイト構造のアルミナ水和物および擬ペーマイト構造のアルミナ水和物、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、リト

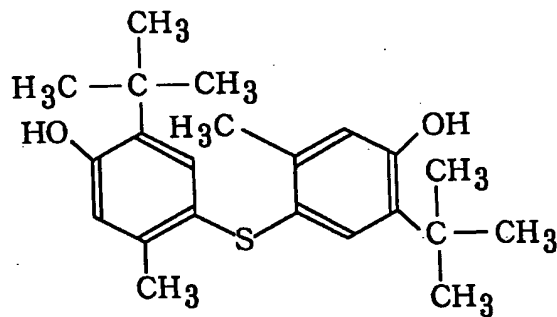
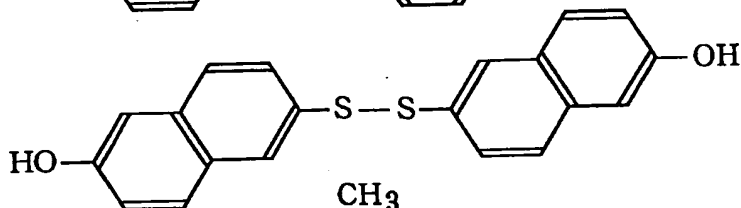
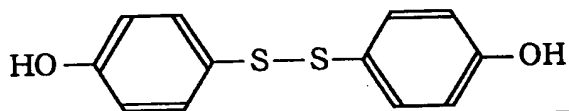
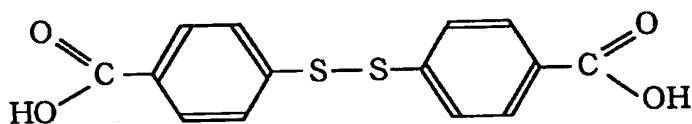
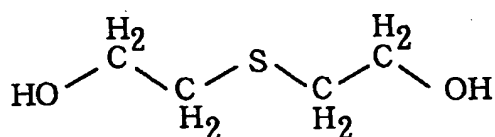
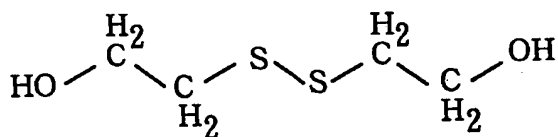
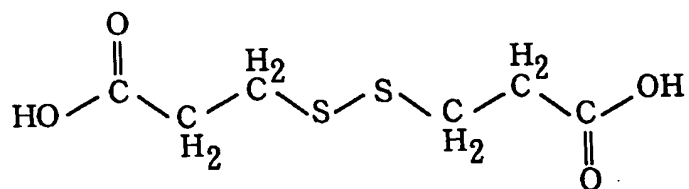
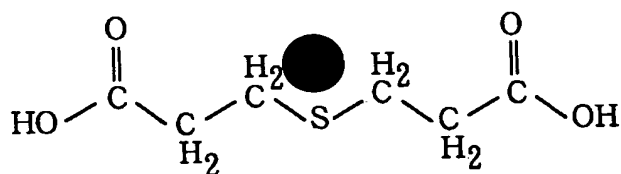
ポン、ゼオライトなどを挙げることができ、これらを単独或いは複数種を併用することができる。これらの無機微粒子は、水酸化アルミニウム、アルミナおよびペー構造または擬ペー構造のアルミナ水和物の少なくとも1種から選ばれる無機微粒子が好ましく、さらにペー構造または擬ペー構造のアルミナ水和物が好ましくは用いられる。

【0025】

前記一般式(1)で表わされる化合物において、 R^1 および R^2 とXおよびYは前記と同意義であり、 R^1 および R^2 がアルキレン基である場合には、炭素数1~5のものが好ましく、アリーレン基である場合にはフェニレン基またはナフチレン基が好ましい。これらのアルキレン基若しくはアリーレン基は何れも置換基を有していてもよいし、未置換でもよい。また、 R^1 および R^2 は同一であっても異なってもよい。

【0026】

前記一般式(1)で表される化合物としては、例えば、以下のようなものが挙げられる。

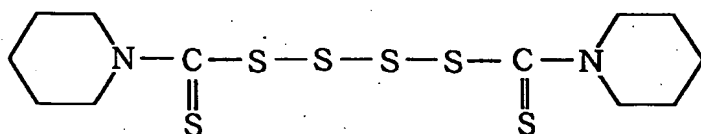
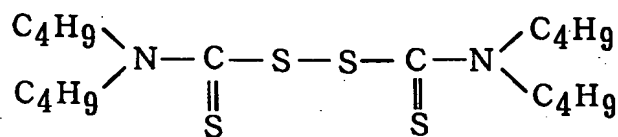
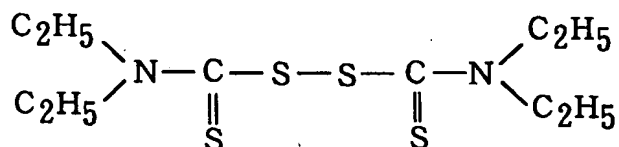
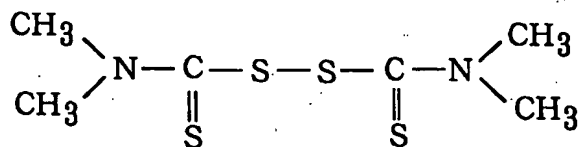
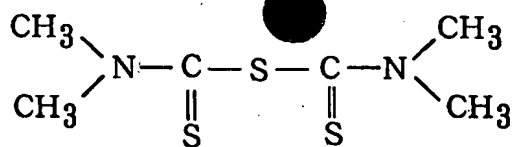


【0027】

前記一般式(2)で表わされる化合物において、 $R^1 \sim R^4$ は前記と同意義であり、 $R^1 \sim R^4$ がアルキル基である場合には炭素数1～10のものが好ましく、アリール基である場合にはフェニル基、若しくはナフチル基が好ましい。これらのアルキル基若しくはアリール基は何れも置換基を有していてもよいし、未置換でもよい。また、 R^1 と R^2 とは同一であっても異なってもよい。

【0028】

前記一般式(2)で表される化合物としては、例えば、以下のようなものが挙げられる。

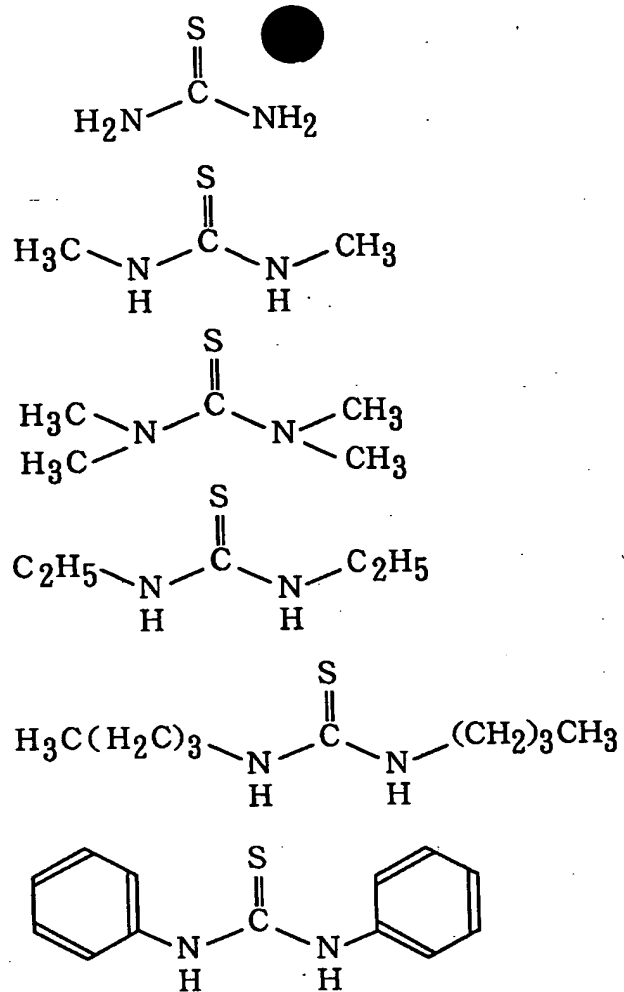


【0029】

前記一般式(3)で表わされる化合物において、 $R^1 \sim R^9$ は前記と同意義であり、 $R^1 \sim R^4$ がアルキル基である場合は、炭素数1～10のものが好ましく、アリール基である場合はフェニル基またはナフチル基が好ましい。これらのアルキル基およびアリール基は何れも未置換でもよいし、置換基を有してもよい。

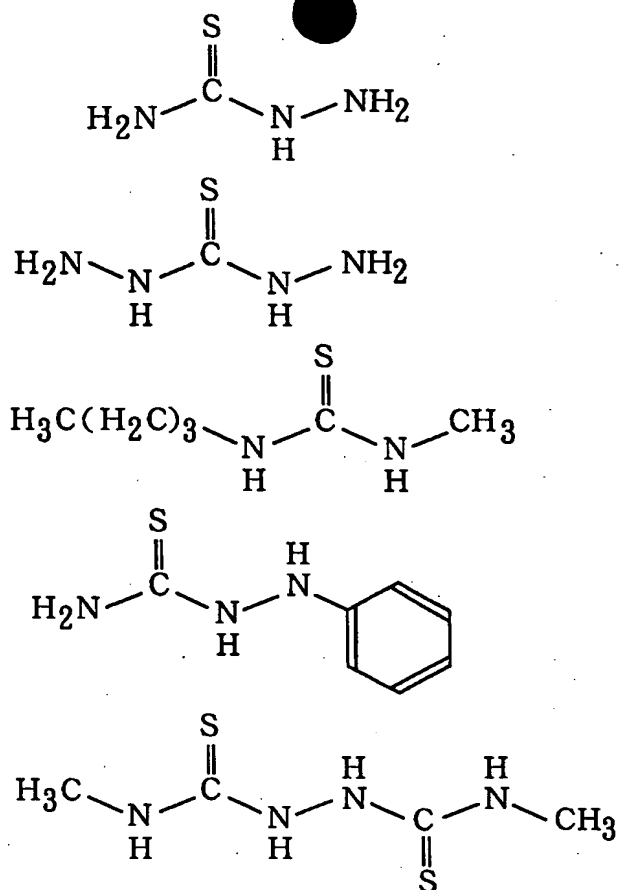
【0030】

前記一般式(3)で表わされる化合物としては、具体的には、以下のようなものが挙げられる。まず、 $R^1 \sim R^4$ が、水素原子、アルキル基またはアリール基などである化合物としては、例えば、以下のようなものが挙げられる。



【0031】

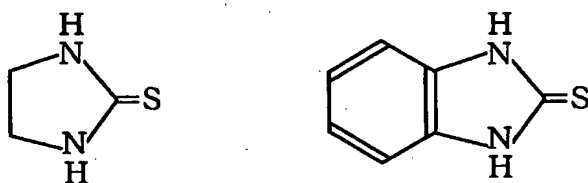
また、一般式 (3) において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ の少なくとも1個が、 $-\text{NR}^5\text{R}^6$ で表わされる基である化合物としては、例えば、以下のようなものが挙げられる。



【0032】

さらに一般式(3)で表わされる化合物において、 R^1 および R^2 の何れか一方と R^3 および R^4 の何れか一方とが環を形成している化合物としては、例えば、以下のようなものが挙げられる。

30



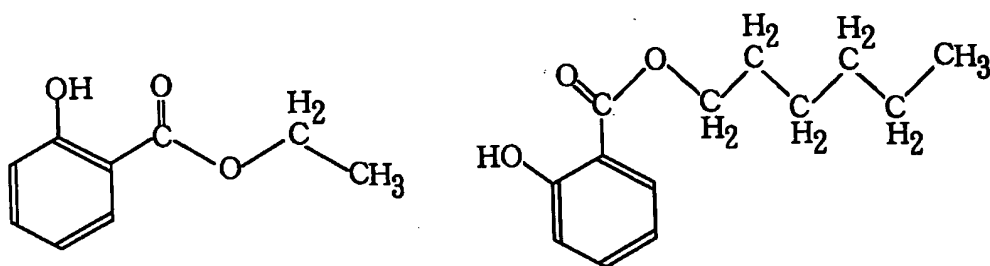
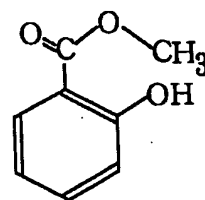
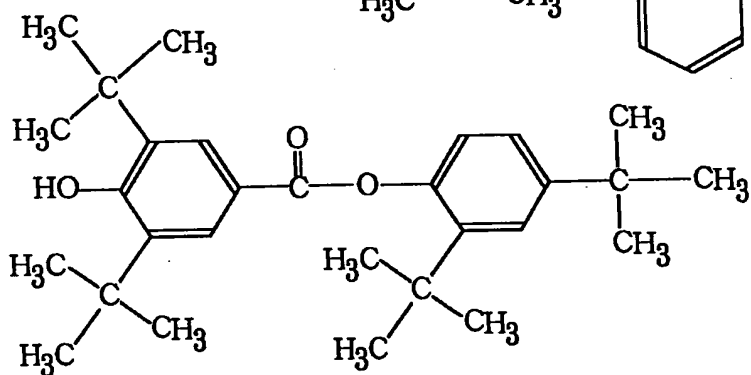
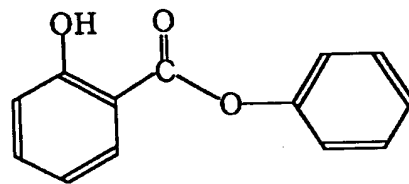
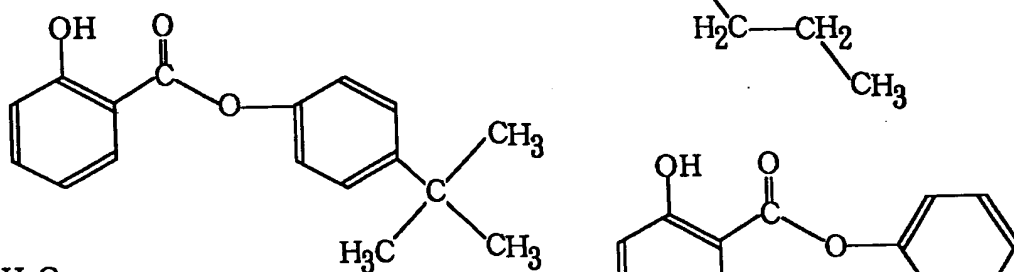
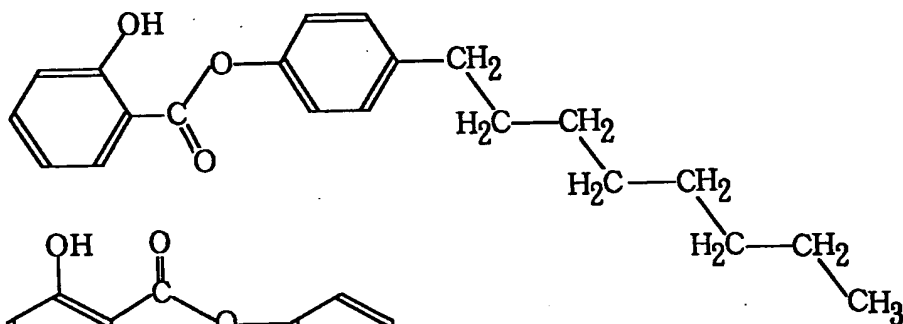
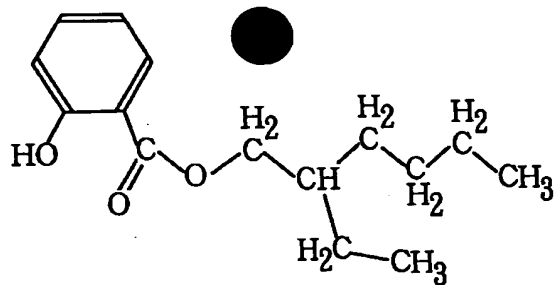
【0033】

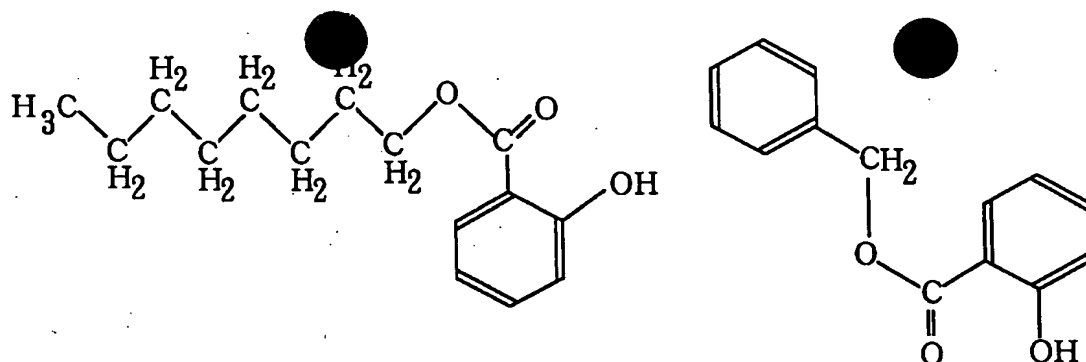
前記一般式(4)で表わされる化合物において R^1 および R^2 は前記と同意義であり、 R^1 のアリーレン基としてはフェニレン基が好ましい。また、 R^2 がアルキル基の場合には炭素数1~10のアルキル基が好ましく、アリール基の場合にはフェニル基、またはナフチル基が好ましい。 R^1 および R^2 のアルキル基、またはアリール基はいずれも置換基を有していてもよい。

40

【0034】

前記一般式(4)で表わされる化合物としては、例えば、以下のようなものが挙げられる。





【0035】

また、前記一般式(1)～(4)で表される少なくとも1種の化合物の使用量は、インク受容層のインク吸収性や、そこに形成された画像の退色および変色防止効果の観点から、無機微粒子100質量部当たり0.5～15質量部の範囲が好ましく、この範囲であれば印字時にインクの滲みやピーディングの発生がさらに効果的に防止できる。

【0036】

本発明においては、前記一般式(1)～(4)で表される少なくとも1種の化合物とともに、ホウ素化合物を使用する。本発明で使用するホウ素化合物とは、ホウ酸若しくはホウ酸塩などのようなホウ素原子を中心とした酸素酸またはその塩であり、具体的には、例えば、オルトホウ酸、メタホウ酸、次ホウ酸、四ホウ酸、五ホウ酸およびそれらの塩が挙げられる。

【0037】

一般に、ホウ酸は、親水性ポリマーによって形成される皮膜の造膜性、耐水性および皮膜強度を改善するための硬膜剤として使用されている。硬膜剤は、使用するポリマーが持つ反応性基の種類によって様々なものが選択されるが、例えば、ポリビニルアルコール系の樹脂であれば、エポキシ系硬膜剤や、ホウ酸或いは水溶性アルミニウム塩などの無機系硬膜剤が用いられる。

【0038】

しかし、本発明におけるホウ素化合物の役割は、被記録媒体中に特に前記一般式(1)～(4)で表される少なくとも1種の化合物とともに含有させた場合に、画像の退色防止効果および変色防止効果を増大することにより、硬膜剤としての作用に限定した用途とは異なる。

【0039】

本発明におけるホウ素化合物(D)の使用量は、前記画像の退色および変色防止に対する相乗効果と、良好な塗工安定性とを両立させるために、無機微粒子100質量部当たり0.5～5質量部とすることが好ましい。より好ましくは、無機微粒子100質量部当たり1～5質量部で、前記一般式(1)～(4)で表される少なくとも1種の化合物(B)とホウ素化合物(D)の混合質量比が

$$0.1 \leq B/D \leq 15 \cdots \text{式(5)}$$

の範囲であることが好ましい。なお、一般式(1)～(4)で表される少なくとも1種の化合物とホウ素化合物の使用量の比、すなわち、 B/D が0.1未満である場合は、基材上に形成されるインク受容層がひび割れたり、画像の退色防止効果および変色防止効果の相乗効果が期待できなくなる。また、 B/D が15を超える場合には、塗工液がゲル化したり、塗工安定性が悪くなることもある。

【0040】

本発明で使用されるアクリルアミド-ジアリルアミン塩酸塩共重合体は、下記一般式(5)で表されるアクリルアミドとジアリルアミン塩酸塩を構成成分とする共重合体である。式中、ジアリルアミンのモル分率(m)は、一般的には0.01～0.99の範囲、好ましくは0.15～0.95の範囲であり、アクリルアミドのモル分率(n)は、一般的に

20

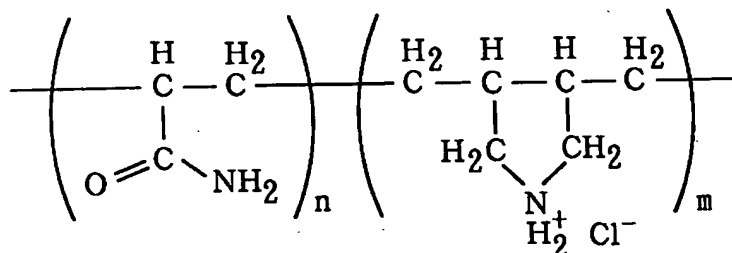
30

40

50

は0.99～0.01の範囲、好ましくは0.85～0.05の範囲である。ジアリルアミンのモル分率が0.01未満になると、インクジェット記録後の画像の耐水性やマイグレーション防止の効果が充分に発揮されないため、ジアリルアミンの量を極端に少なくすることはあまり現実的ではない。

一般式 (5)



【0041】

上記共重合体の高分子鎖中のモノマー配列は、ランダム共重合体、交互共重合体、ブロック共重合体、マルチブロック共重合体などの何れの構造でもよい。また、特に分子量や分子量分布も限定されるものではないが、水溶液にした時の粘性を考慮すると、分子量は5,000～200,000が好ましいといえる。

【0042】

また、アクリルアミド-ジアリルアミン塩酸塩共重合体は、一般に被記録媒体に形成された画像の耐水性を改善する目的で染料固着剤として使用される。このような染料固着剤はアニオン性の基を持つインクジェット用染料と塩を形成し、水に対して不溶化することで画像の耐水性を向上させる。

【0043】

しかし、本発明でアクリルアミド-ジアリルアミン塩酸塩共重合体を使用する目的は、画像の耐水性や染料のマイグレーション防止の機能を付与するためだけではなく、前記一般式(1)～(4)で表される少なくとも1種の化合物とホウ素化合物と同時に使用することで、さらに画像の退色防止効果および変色防止効果を向上させるためである。

【0044】

以下、本発明の第一発明の特徴を説明する。この第一発明では、インク受容層の形成に使用する材料の配合割合が特徴である。第一発明で使用する前記一般式(1)～(4)で表される少なくとも1種の化合物(B)、ホウ素化合物(D)およびアクリルアミド-ジアリルアミン塩酸塩共重合体(C)の使用量は、下記式(2)の範囲である。

$$(B/D) : C = 0.1 : 5 \sim 15 : 0.1 \cdots \text{式(2)}$$

前記一般式(1)～(4)で表される少なくとも1種の化合物とホウ素化合物の使用量の比、すなわち、(B/D)とアクリルアミド-ジアリルアミン塩酸塩共重合体の比が、上記の範囲にある場合、画像の変退色防止の効果をさらに向上させると同時に、染料のマイグレーション防止にも効果がある。

【0045】

ホウ素化合物やアクリルアミド-ジアリルアミン塩酸塩共重合体の使用量は、無機微粒子(A)やバインダーとして用いる水溶性樹脂および/または水分散性樹脂の量によって大きく変化するが、前記一般式(1)～(4)で表される少なくとも1種の化合物(B)、アクリルアミド-ジアリルアミン塩酸塩共重合体(C)および前記ホウ素化合物(D)の混合質量比、すなわち、(B/D) : C = 0.1 : 5～15 : 0.1(式2)となる範囲において、 $4 \times (B+C+D) \leq A$ (式1)、すなわち、B、CおよびDの合計量を無機微粒子100質量部当たり25質量部以下の割合で添加することが好ましい。好ましくは無機微粒子100質量部当たり(B+C+D)が1.55～25質量部の範囲である。(B+C+D)の含有量が25質量部を超える場合は、インク受容層を形成するための塗工液粘度の経時変化が大きくなり、塗工安定性が劣る場合がある。また、(B+C+D)が

20

30

40

50

1. 5.5質量部未満では本発明の目的である画像の変退色防止効果とマイグレーションの抑制効果が十分ではない場合がある。

【0046】

さらに第一発明においては、前記無機微粒子の平均粒子径が150～250nmで、かつ多分散指数($\mu / \langle \Gamma \rangle^2$)が0.01～0.20の範囲とすることが好ましく、より好ましくは無機微粒子の平均粒子径が160～230nmの範囲で、かつ多分散指数が0.01～0.18の範囲である。このような無機微粒子を使用することで、第一発明の効果に加えて、後記第二発明の効果も同時に得られる

【0047】

以下、本発明の第二発明の特徴を説明する。この第二発明においては、インク受容層が前記一般式(4)の化合物と硫黄化合物と含み、かつ無機微粒子の形態に特徴を有する。すなわち、第二発明では、無機微粒子(A)の形態としては、高光沢かつ高透明性のインク受容層を得るために、平均粒子径が150～250nmで、かつ多分散指数($\mu / \langle \Gamma \rangle^2$)が0.01～0.20の範囲とする。より好ましくは無機微粒子の平均粒子径が160～230nmの範囲で、かつ多分散指数が0.01～0.18の範囲である。無機微粒子の平均粒子径が150nmより小さい場合には、インク受容層のインク吸収性が低下し、インクの吐出量が多いプリンターや、高速出力するプリンターで印字する際に滲みやピーディングが発生するおそれがある。一方、平均粒子径が250nmより大きい場合にはインク受容層の透明性が低下するとともに、耐ガス性が低下することがある。また、多分散指数が0.20を超える場合も、平均粒子径の場合と同様にインク受容層の透明性、印字濃度および光沢が低下し、印字後の画像がくすむおそれがある。

上記第二発明では、前記硫黄化合物として、前記一般式(1)～(3)で表される化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物を使用することが好ましい。

【0048】

なお、第二発明でいう平均粒子径と多分散指数は動的光散乱法によって測定され、「高分子の構造(2)散乱実験と形態観察 第1章 光散乱」(共立出版 高分子学会編)、或いはJ. Chem. Phys., 70(B), 15 Apl., 3965(1979)に記載のキュムラント法を用いた解析から求めることができる。動的光散乱法は異なる粒子径を持つ微粒子が混在している場合、散乱光からの時間相関関数の減衰に分布を有する。この時間相関関数をキュムラント法を用いて解析することで、減衰速度の平均($\langle \Gamma \rangle$)と分散(μ)が求まる。減衰速度(Γ)は粒子の拡散係数と散乱ベクトルの関数で表されるため、ストークス-アインシュタイン式を用いて、流体力学的平均粒子径を求めることができる。従って、減衰速度の分散(μ)を平均の二乗($\langle \Gamma \rangle^2$)で除した多分散指数($\mu / \langle \Gamma \rangle^2$)は、粒子径の散らばりの度合いを表しており、値が0に近づく程、粒子径の分布は狭くなることを意味する。本発明で定義される平均粒子径および多分散指数は、例えば、レーザー粒径解析装置 PAR III (大塚電子(株)製)などを用いて容易に測定することができる。

【0049】

以下、本発明の第三発明を説明する。該第三発明は、前記第一発明および第二発明の被記録媒体のインク受容層が、さらにベンゾトリアゾール系化合物を含有することを特徴とする。第三発明に用いられるベンゾトリアゾール系化合物の具体例としては、例えば、2-(2-Hydroxy-5-methylphenyl) benzotriazole (Sumisorb200:住友化学)、2-[2-Hydroxy-3-(3,4,5,6-tetrahydrophthalimide-methyl)-5-methylphenyl] benzotriazole (Sumisorb250:住友化学)、2-(3-tert-butyl-2-Hydroxy-5-methylphenyl)-5-chlorobenzotriazole (Sumisorb300:住友化学)、2-(2-Hydroxy-5-tert-octylphenyl) benzotriazole (Sumisorb340:住友化学)、Benzotriazole (関東化学)、2-(3-tert-butyl-5-methyl-2-hydroxyphenyl)-5-chloro

10

20

30

40

50

ベンゾトリアゾール (KEMISORB 73 : ケミプロ化成)、2-[2-ヒドロキシ-3, 5-ビス(α, α-ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール (INUVIN 234 : チバ・スペシヤリティケミカル)、2-(3, 5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール (TINUVIN 320 : チバ・スペシヤリティケミカル)、ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール誘導体 (TINUVIN

571 : チバ・スペシヤリティケミカル)などの市販のものが挙げられる。なお、本発明に使用されるベンゾトリアゾール系化合物はこれらに限定されるものではなく、単独あるいは複数種混合して用いることができる。

【0050】

上記ベンゾトリアゾール系化合物の使用量は、無機顔料100質量部当たり0.05～3質量部とすることが好ましく、この範囲であれば、前述した一般式(1)～(4)で表される少なくとも1種の化合物とホウ素化合物およびアクリルアミド-ジアリルアミン塩酸塩共重合体が共存した場合にも、画像の耐光性および白地部分の黄変防止効果が損なわれることはない。

【0051】

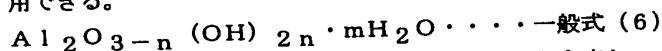
以下、第一～第三発明の他の共通事項を説明する。本発明において、上記各成分の混合質量比は、前記式(1)および式(2)を満たすとともに、全体的にみて以下の範囲が好適である。

- ・無機微粒子・・・100質量部
- ・水溶性樹脂および/または水分散性樹脂・・・3.33～100質量部
- ・前記一般式(1)～(4)で表される少なくとも1種の化合物・・・0.5～15質量部
- ・アクリルアミド-ジアリルアミン塩酸塩共重合体・・・0.05～5質量部
- ・ホウ素化合物・・・1～5質量部
- ・ベンゾトリアゾール系化合物・・・0.05～3質量部

【0052】

本発明の被記録媒体は、以上の成分を含有する塗工液を調製し、該塗工液を基材の表面に塗工してインク受容層を形成することで得られるが、このインク受容層は、前記無機微粒子と少量の水溶性樹脂および/または水分散性樹脂から形成される空隙を有するものが好ましい。より微細な空隙が形成できるという点では、無機微粒子として水酸化アルミニウム、アルミナ、ペーマイト構造若しくは擬ペーマイト構造のアルミナ水和物を用いるのが好ましい。特に、BET比表面積が50m²/g以上の、アルミナ、ペーマイト構造または擬ペーマイト構造のアルミナ水和物が好ましい。

本発明に用いられるアルミナ水和物としては、下記一般式(6)により表されるものが使用できる。



式中、nは0、1、2または3の整数の内の何れかを表し、mは0～10、好ましくは0～5の値を表す。mH₂Oは多くの場合結晶格子の形成に関与しない脱離可能な水相を表すものであるため、mは整数でない値をとることができる。また、この種のアルミナ水和物をか焼するとmは0の値に達することがありうる。

【0053】

一般にペーマイト構造を示すアルミナ水和物の結晶は、その(020)面が巨大平面を形成する層状化合物であり、X線回折図形に特有の回折ピークを示す。ペーマイト構造としては、完全ペーマイトの他に擬ペーマイトと称する、過剰な水を(020)面の層間を含んだ構造を取ることもできる。この擬ペーマイトのX線回折図形は完全なペーマイトよりも幅広い回折ピークを示す。完全ペーマイトと擬ペーマイトは明確に区別できるものではないので、以下特に断らない限り、両者を含めてペーマイト構造を示すアルミナ水和物という。

【0054】

本発明で被記録媒体に含有されるペーマイト構造を有するアルミナ水和物の製造方法とし

ては、特に限定されないが、ベーマイト構造をもつアルミナ水和物を製造できる方法であれば、例えば、アルミニウムアルコキシドの加水分解またはアルミン酸ナトリウムを加水分解するなどの公知の方法で製造することもできる。

【0055】

特開昭56-120508号公報に開示されているように、X線回折的に無定形のアルミナ水和物を、水の存在下で50℃以上で加熱処理することによってベーマイト構造に変えて用いることができる。特に好ましく用いることができる方法は、長鎖のアルミニウムアルコキシドに対して酸を添加して加水分解および解膠を行うことによってアルミナ水和物を得る方法である。

【0056】

ここで、長鎖のアルミニウムアルコキシドとは、例えば、炭素数が5以上のアルコキシドであり、さらに炭素数12～22のアルコキシドを用いると、後述するようにアルコール分の除去およびアルミナ水和物の形状制御が容易になるため好ましい。

【0057】

添加する酸としては有機酸、無機酸の中から1種または2種以上を自由に選択して用いることができるが、加水分解の反応効率および得られたアルミナ水和物の形状制御や分散性の点で硝酸が最も好ましい。この工程の後に水熱合成などを行って粒子径を制御することも可能である。硝酸を含むアルミナ水和物分散液を用いて水熱合成を行うと、水溶液中の硝酸がアルミナ水和物表面に硝酸根として取り込まれて水分散性を向上させることができる。

【0058】

上記方法には、アルミナヒドロゲルやカチオン性アルミナを製造する方法と比較して、各種イオンなどの不純物が混入しにくいという利点がある。さらに長鎖のアルミニウムアルコキシドは、加水分解後のアルコールが除去し易いため、アルミニウムイソプロポキシドなどの短鎖のアルコキシドを用いる場合と比較して、アルミナ水和物の脱アルコールを完全に行なうことができるという利点がある。

【0059】

また、前記方法で合成された無機微粒子の分散液をさらに粉碎分散機などを用いた物理的な手段で所望とする粒径にすることも可能である。本発明で用いることのできる粉碎分散機としては、公知の様々な分散機を使用することが可能で、例えば、高圧ホモジナイザー、超音波ホモジナイザー、湿式メディア型粉碎機（サンドミル、ボールミル）、連続式高速攪拌型分散機、超音波分散機などが挙げられる。

【0060】

具体的にはマントンゴーリンホモジナイザー、ソノレータ（同栄商事社製）、マイクロフルイタイザー（みずほ工業社製）、ナノマイザー（月島機械社製）、アルティマイザー（伊藤忠産機社製）、パールミル、グレンミル、トルネード（浅田鉄鋼社製）、ビスコムル（アイメックス社製）、マイティール、RSミル、SΓミル（井上製作所製）、荏原マイルダー（荏原製作所製）、ファインフローミル、キャピトロン（大平洋機工社製）などが挙げられる。

【0061】

本発明の被記録媒体は、前記無機微粒子（A）、前記一般式（1）～（4）で表される少なくとも1種の化合物（B）、アクリルアミド-ジアリルアミン塩酸塩共重合体（C）およびホウ素化合物からなる組成物を、必要に応じた量の水溶性樹脂および水性媒体とともに混合して塗工液を調製し、これを基材の表面に塗布し乾燥させてインク受容層を形成することで得られる。

【0062】

本発明の被記録媒体の構成としては、コート紙およびコートフィルムのように、基材上にインク受容層を設けたもの、基材の表面近傍に塗工液の一部若しくは大部分が含浸されてインク受容層が形成されたもの、或いは塗工液を基材表面に微量塗工してインク受容層を形成させた構成などが選択できる。本発明では、これらの構成も「基材の表面にインク受

10

20

30

40

50

容層が形成された」ものとして包含する。

【0063】

前記塗工液に含有させる水溶性樹脂としては、水性または水分散性の高分子化合物があり、例えば、澱粉、ゼラチン、カゼインおよびそれらの変性物、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースなどのセルロース誘導体、完全または部分ケン化のポリビニルアルコールまたはその変性物（カチオン変性、アニオン変性、シラノール変性など）、尿素系樹脂、メラミン系樹脂、エポキシ樹脂、エピクロルヒドリン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリエチレンイミン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリビニルピロリドン系樹脂、ポリビニルブチラル系樹脂、ポリ（メタ）アクリル酸またはその共重合体、アクリルアミド系樹脂、無水マレイン酸系共重合体、ポリエステル系樹脂、SBRラテックス、NBRラテックス、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体ラテックス、アクリル酸エステル共重合体などのアクリル系重合体ラテックス、エチレン-酢酸ビニル共重合体などのビニル系重合体ラテックスおよびこれらの各種重合体ラテックスにカチオン性基またはアニオン性基を付与した官能基変性重合体ラテックス類などが挙げられる。

10

【0064】

特に好ましいのは、ポリ酢酸ビニルを加水分解して得られるポリビニルアルコールで、平均重合度が300～5,000のものである。ケン化度は70～100%未満のものが好ましく、80～99.5%のものが特に好ましい。また、これらの水溶性または水分散性樹脂は単独或いは複数種混合して用いることができる。

20

【0065】

塗工液中の無機微粒子と水溶性樹脂の混合質量比は、好ましくは1:1～30:1、より好ましくは3:1～20:1の範囲である。水溶性樹脂の量がこれらの範囲内であれば、形成されたインク受容層のひび割れや粉落ちが発生し難くなり、インク吸収性も良い。

【0066】

また、塗工液の水性媒体としては、水または水に混合可能な有機溶剤との混合溶液であれば特に制限はない。水に混合可能な有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール類：エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテルなどの多価アルコールの低級アルキルエーテル類：アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類：テトラヒドロフランなどのエーテル類が挙げられる。

30

【0067】

インク受容層を形成するための塗工液中の固形分濃度は、基材上にインク受容層を形成できる程度の粘度であれば特に制限はないが、塗工液全質量に対して5～50質量%が好ましい。固形分濃度が5質量%未満の場合は、インク受容層の膜厚を厚くするのに塗工量を増やす必要があり、乾燥に多くの時間とエネルギーを必要とすることから非経済的となる場合がある。また、50質量%を越えると塗工液の粘度が高くなり、塗工性が低下する場合がある。

【0068】

また、前記塗工液には、本発明の効果を妨げない範囲内で各種添加剤を配合することができる。このような添加剤としては、界面活性剤、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、インク定着剤、ドット調整剤、着色剤、蛍光増白剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、防腐剤、pH調整剤などを挙げることができる。

40

【0069】

調製された塗工液を基材上に塗布する方法としては、公知の任意の塗工法が適用でき、例えば、ブレードコーティング法、エアナイフコーティング法、カーテンコーティング法、スロットダイコーティング法、バーコーティング法、グラビアコーティング法、ロールコーティング法などの塗布方式により、乾燥塗布量が0.5～60g/m²となるように塗布される。その後、熱風乾燥機、熱ドラム、遠赤外線乾燥機などの乾燥装置を用いて乾燥することで、インク受容層を形成することができる。なお、インク受容層は、無機微粒

50

子と樹脂およびその他の添加剤の組成比を変更して形成してもよく、基材の片面若しくは両面に形成することも可能である。また、画像の解像度および搬送性を向上させることで、スーパーカレンダー、ソフトカレンダーなどの装置を用いて平滑化处理してもよい。

【0070】

塗工液の基材上への塗工量として好ましい範囲は、固形分換算で $0.5 \sim 60 \text{ g/m}^2$ であり、より好ましい範囲は $5 \sim 55 \text{ g/m}^2$ である。塗工量が 0.5 g/m^2 未満の場合は、形成されたインク受容層がインクの水分を十分に吸収できず、インクが流れたり、画像が滲んだりする場合があります。また、 60 g/m^2 を超えると、乾燥時にカールが発生したり、印字性能に期待されるほど顕著な効果が現れない場合がある。

【0071】

以上の如き本発明の被記録媒体が印字品位に優れ、特に長期保存における画像の退色および変色に対し優れた抑制効果を示した理由については明確ではないが、おそらく前記一般式(1)～(4)で表される少なくとも1種の化合物とアクリルアミド-ジアリルアミン塩酸塩共重合体とハウ素化合物との間で何らかの相互作用が生じ、このような効果を発現したものと考えられる。

【0072】

なお、本発明の被記録媒体に記録する際に使用するインクは特に限定されないが、色材として染料または顔料を使用し、媒体として水と水溶性有機溶剤との混合物を使用し、該媒体に染料または顔料を溶解または分散させた一般的なインクジェット記録用の水性インクの使用が好ましい。

【0073】

前記被記録媒体に上記インクを付与して画像形成を行う方法としては、インクジェット記録方法が特に好適であり、このインクジェット記録方法としてはインクをノズルより効果的に離脱させて、被記録媒体にインクを付与し得る方法であれば如何なる方法でもよい。特に特開昭54-59936号公報などに記載されている方法で、熱エネルギーの作用を受けたインクが急激な体積変化を生じ、この状態変化による作用力によって、インクをノズルから吐出させるインクジェット方式は有効に使用することができる。

【0074】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。なお、以下の実施例中、「部」および「%」は特に記載が無い限り質量基準である。

<アルミナ水和物の製造>

米国特許第4,242,271号明細書に記載された方法でアルミニウムドデキシドを製造した。次に米国特許第4,202,870号明細書に記載された方法で、前記アルミニウムドデキシドを加水分解してアルミナスラリーを製造した。このアルミナスラリーをベーマイト構造を有するアルミナ水和物固形分が7.7%になるまで水を加えた。アルミナスラリーのpHは9.4であった。3.9%の硝酸溶液を加えてpHを調整した。

【0075】

次に、オートクレーブを用いて、熟成前のpH:6.0、熟成温度:150℃、熟成時間:6時間にて熟成を行いコロイダルゾルを得た。このコロイダルゾルを入口温度87℃でスプレードライしてアルミナ水和物粉末としたが、得られた粉末は粒子形状が平板状で、結晶構造がベーマイト構造であるアルミナ水和物であった。さらに、イオン交換水中に、前記ベーマイト構造を有するアルミナ水和物を19%の濃度に加えて混合することにより、アルミナ水和物分散液を調製した。

【0076】

前記方法で得られた分散液を超音波ホモジナイザーMUS-600CCVP-12(株)日本精機製作所製を用いて幾つかの条件で再分散後、遠心分離操作により粗大粒子を取り除き、イオン交換水を加えることで濃度17%のアルミナ水和物分散液A～Eを調製した。また、アルミナ水和物分散液Fに関しては遠心分離操作を行わなかった。このよう

にして得られたアルミナ水和物分散液の平均粒子径 (nm) と多分散指数 ($\mu/\sigma > 2$) はレーザー粒径解析装置 (L I I I (大塚電子 (株) 製) を用いて測定した。表1にその結果を示す。

【0077】

表1

	アルミナ 水和物 分散液 A	アルミナ 水和物 分散液 B	アルミナ 水和物 分散液 C	アルミナ 水和物 分散液 D	アルミナ 水和物 分散液 E	アルミナ 水和物 分散液 F
平均粒径 (nm)	127.4	150.0	165.5	202.9	247.8	278.5
多分散指数	0.1035	0.1017	0.1147	0.1188	0.1414	0.2450

【0078】

<評価1：退色・変色抑制効果についての評価方法>

オゾン暴露による退色・変色を、インクジェット記録装置 (B J F 9 0 0、キヤノン (株) 製) を用いてイエロー (Y)、マゼンタ (M)、シアン (C) およびブラック (B k) インクを単色で、かつインク量100%でベタ印字した被記録媒体をオゾン暴露試験機 (スガ試験機社製、特注品) に入れて、40℃・55%RHの条件下で濃度3ppmのオゾンに2時間暴露し、保存前後で印字部の色味変化を目視評価した。各色で色味に差異が認められない場合は○、何れかの色で色味に僅かな差異が認められた場合は△、何れかの色で大きな差異が認められた場合は×とした。

【0079】

<評価2：マイグレーション防止効果についての評価方法>

インクジェット記録装置 (B J F 9 0 0、キヤノン (株) 製) を用いてY、M、CおよびB kインクを単色で、かつインク量100%でベタ印字した被記録媒体を30℃、80%RHの環境に1週間保存した時に、保存前後で染料がマイグレーションした度合いを目視評価した。各色でマイグレーションが起きていないものを○、何れかの色でマイグレーションが僅かに起きているものを△、何れかの色でマイグレーションの度合いが大きいものを×とした。

【0080】

<評価3：インク吸収性評価方法>

インクジェット記録装置 (B J F 9 0 0、キヤノン (株) 製) を用いて単色から4色までのベタ印字を行った。印字後の被記録媒体表面のインクの乾燥状態を記録部に指で触れてインク吸収性を調べた。単色ベタ印字でのインク量を100%とした。インク量300% (3色混合) でインクが指に付着しないものを◎、インク量200% (2色混合) でインクが指に付着しないものを○、インク量100%でインクが指に付着しないものを△、同100%でインクが指に付着するものを×とした。

【0081】

<評価4：白地部黄変の評価方法：第三発明においてのみ行った。>

被記録媒体の白地部黄変の程度を評価する目的で、原因の一つとして考えられるBHT二量体 (4, 4'-メチレンビス-2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール) のエタノール1%溶解液を、被記録媒体に固形分量として0.5g/m²となるように滴下して自然乾燥し、20℃、65%RHの条件下で24時間放置した後、目視で着色の具合を評価した。殆んど着色が認められないものを○、若干黄色く着色したものを△、著しく黄色く着色したものを×とした。

【0082】

20

30

40

50

「第一発明」

<実施例1>

前記のアルミナ水和物分散液Bを100部（固形分17部）に、 β -チオジグリコール0.82部（アルミナ水和物に対して4.8%）および3%ホウ酸水溶液を固形分換算で0.68部（アルミナ水和物に対して4%）およびアクリルアミド-ジアリルアミン塩酸塩共重合体として、スミレーズレジン1001（住友化学（株）製）を固形分換算で0.17部（アルミナ水和物に対して1%）加えたものと、ポリビニルアルコール（PVA-224、クラレ社製）1.7部を水15.3部に溶解したものを混合して塗工液を調製した。次にレジンコート紙を基材とし、この基材上に先程調製した塗工液を乾燥塗布量35g/m²となるようにバーコート法にて塗工し、100℃、30分間熱風乾燥してインク受容層を形成させた。このようにして得られた被記録媒体に、インクジェット記録装置（BJ F900、キヤノン（株）製）を用いて単色から4色までのベタ印字を行い、前記評価1～評価3を行った。

【0083】

<実施例2>

実施例1においてアルミナ水和物分散液Bをアルミナ水和物分散液Cに代え、ホウ酸の添加量を固形分換算で0.34部（アルミナ水和物に対して2%）およびスミレーズレジン1001の添加量を固形分換算で0.085部（アルミナ水和物に対して0.5%）とした以外は実施例1と同様にして被記録媒体を作製し、前記評価を行った。

【0084】

<実施例3>

前記のアルミナ水和物分散液Dを100部（固形分17部）に、3%ホウ酸水溶液を固形分換算で0.17部（アルミナ水和物に対して1%）およびアクリルアミド-ジアリルアミン塩酸塩共重合体として、スミレーズレジン1001（住友化学（株）製）を固形分換算で0.017部（アルミナ水和物に対して0.1%）加えたものと、ポリビニルアルコール（PVA-224、クラレ社製）1.7部を水15.3部に溶解したものを混合して塗工液を調製した。次にレジンコート紙を基材とし、この基材上に先程調製した塗工液を乾燥塗布量35g/m²となるようにバーコート法にて塗工し、100℃、30分間熱風乾燥してインク受容層を形成させた。次にテトラメチルチウラムモノスルフィド1部をメタノール40部に溶解した溶液を、先に作成したインク受容層上にアルミナ水和物に対して8.2%添加されるように、オーバーコートして被記録媒体を作製し、前記評価を行った。

【0085】

<実施例4>

実施例1においてアルミナ水和物分散液Bをアルミナ水和物分散液Eに代え、 β -チオジグリコールの添加量を2.55部（アルミナ水和物に対して15%）添加し、ホウ酸の添加量を固形分換算で0.17部（アルミナ水和物に対して1%）およびスミレーズレジン1001の添加量を固形分換算で0.51部（アルミナ水和物に対して3%）とした以外は実施例1と同様にして被記録媒体を作製し、前記評価を行った。

【0086】

<実施例5>

実施例1においてアルミナ水和物分散液Bをアルミナ水和物分散液Cに代え、 β -チオジグリコールの代わりに3,3'-チオジプロピオン酸を1.21部（アルミナ水和物に対して7.1%）、ホウ酸の添加量を固形分換算で0.17部（アルミナ水和物に対して1%）およびスミレーズレジン1001の添加量を固形分換算で0.34部（アルミナ水和物に対して2%）とした以外は実施例1と同様にして被記録媒体を作製し、前記評価を行った。

【0087】

<実施例6>

実施例1においてアルミナ水和物分散液Bをアルミナ水和物分散液Cに代え、 β -チオジ

グリコールの代わりに2, 2'-チオジグリコール酸を2. 55部（アルミナ水和物に対して15%）、ホウ酸の添加量を固形分換算で0. 85部（アルミナ水和物に対して3%）およびスミレーズレジン1001の添加量を固形分換算で0. 51部（アルミナ水和物に対して3%）とした以外は実施例1と同様にして被記録媒体を作製し、前記評価を行った。

【0088】

<実施例7>

実施例1においてアルミナ水和物分散液Bをアルミナ水和物分散液Cに代え、β-チオジグリコールの代わりにN, N'-ジエチルチオ尿素を0. 34部（アルミナ水和物に対して2%）、ホウ酸の添加量を固形分換算で0. 34部（アルミナ水和物に対して2%）およびスミレーズレジン1001の添加量を固形分換算で0. 085部（アルミナ水和物に対して0. 5%）とした以外は実施例1と同様にして被記録媒体を作製し、前記評価を行った。

10

【0089】

<実施例8>

実施例1においてアルミナ水和物分散液Bをアルミナ水和物分散液Cに代え、β-チオジグリコールの代わりにチオ尿素を0. 17部（アルミナ水和物に対して1%）、ホウ酸の添加量を固形分換算で0. 17部（アルミナ水和物に対して1%）およびスミレーズレジン1001の添加量を固形分換算で0. 017部（アルミナ水和物に対して0. 1%）とした以外は実施例1と同様にして被記録媒体を作製し、前記評価を行った。

20

【0090】

<実施例9>

実施例7においてアルミナ水和物分散液Cをアルミナ水和物分散液Fに代えた以外は、実施例7と同様にして被記録媒体を作製し、前記評価を行った。

<実施例10>

実施例7においてアルミナ水和物分散液Cをアルミナ水和物分散液Aに代えた以外は、実施例7と同様にして被記録媒体を作製し、前記評価を行った。

【0091】

<比較例1>

実施例2において、スミレーズレジン1001を添加しなかった以外は、実施例2と同様にして被記録媒体を作製し、前記評価を行った。

30

<比較例2>

実施例2において、β-チオジグリコールを添加しなかった以外は、実施例2と同様にして被記録媒体を作製し、前記評価を行った。

【0092】

<比較例3>

実施例2において、β-チオジグリコールとスミレーズレジン1001を添加しなかった以外は、実施例2と同様にして被記録媒体を作製し、前記評価を行った。

<比較例4>

実施例2において、スミレーズレジン1001の代わりにPAA-HCl-3L（日東紡社製、ポリアリルアミン塩酸塩）を固形分換算で0. 085部（アルミナ水和物に対して0. 5%）添加した以外は、実施例2と同様にして被記録媒体を作製し、前記評価を行った。

40

【0093】

<比較例5>

実施例2において、スミレーズレジン1001の代わりにサンフィックス414（三洋化成工業（株）製、ポリアルキレンポリアミン・ジシアンジアミド系重縮合物）を固形分換算で0. 085部（アルミナ水和物に対して0. 5%）添加した以外は、実施例2と同様にして被記録媒体を作製し、前記評価を行った。

50

【0094】

<比較例6>

実施例2において、ホウ酸を添加しなかった以外は実施例2と同様にして被記録媒体を調製し、前記評価を行った。

<比較例7>

実施例3においてテトラメチルチウラムモノスルフィドの添加量を3.4部（アルミナ水和物に対して20%）、ホウ酸の添加量を0.51部（アルミナ水和物に対して3%）およびスミレーズレジジン1001の添加量を0.51部（アルミナ水和物に対して3%）とした以外は実施例3と同様にして被記録媒体を作製し、前記評価を行った。

【0095】

<比較例8>

実施例2において、 β -チオジグリコールの添加量を1.7部（アルミナ水和物に対して10%）、ホウ酸の添加量を1.02部（アルミナ水和物に対して6%）およびスミレーズレジジン1001の添加量を2.50部（アルミナ水和物に対して14.7%）とした以外は実施例2と同様にして塗工液の調製を行ったが、塗工液がゲル化したため被記録媒体を作製することができなかった。

【0096】

<比較例9>

実施例2においてスミレーズレジジン1001の添加量を3.00部（アルミナ水和物に対して17.6%）とした以外は実施例2と同様にして塗工液の調製を行ったが、塗工液がゲル化したため被記録媒体を作製することができなかった。

以上の実施例および比較例の評価結果を下記表2-1に示す。

【0097】

10

20

表2-1

	評価1	評価2	評価3
実施例1	○	○	○
実施例2	○	○	◎
実施例3※	○	○	◎
実施例4	○	○	◎
実施例5	○	○	◎
実施例6	○	○	◎
実施例7	○	○	◎
実施例8	○	○	◎
実施例9	△	○	◎
実施例10	○	○	△
比較例1	△	×	◎
比較例2	×	○	◎
比較例3	×	×	◎
比較例4	×	△	◎
比較例5	△	×	◎
比較例6	△	△	◎
比較例7※	○	×	◎
比較例8	塗工不能のため未評価		
比較例9	塗工不能のため未評価		

※オーバーコートによりテトラメチルチウラムモノスルフィドをインク受容層中に含浸させた。

【0098】

以上の実施例および比較例から明らかなように、バインダー、無機微粒子、前記一般式(1)～(4)で表される少なくとも1種の化合物、アクリルアミド-ジアリルアミン塩酸塩共重合体およびホウ素化合物を、インク受容層に特定の配合割合で同時に含有した被記録媒体に画像を記録した場合、室内での画像の堅牢性を左右する主たる原因であると考えられる大気中の窒素酸化物、硫黄酸化物、オゾンなどによる画像の変色や退色および高温高湿環境下における印字後の染料のマイグレーションを効果的に防止することができた。

【0099】

「第二発明」

<実施例1>

第一発明の実施例1の被記録媒体のインク受容層の表面に、VIOSORB90 (p-tert-ブチルフェニルサリシレート、共同薬品株式会社製) 5部をエタノール95部に溶解した溶液を、アルミナ水和物に対して3.0%添加されるように、オーバーコートして被記録媒体を作製した。このようにして得られた被記録媒体に、インクジェット記録装置(B

J F850、キヤノン株式会社製)を用いて単色から4色までのベタ印字を行い、前記評価を行った。

【0100】

<実施例2>

実施例1において、アルミナ水和物分散液Bをアルミナ水和物分散液Cに代え、ホウ酸の添加量を0.34部(アルミナ水和物に対して2.0%)、スミレーズレジジン1001の添加量を0.085部(アルミナ水和物に対して0.5%)、インク受容層にオーバーコートするV IOSORB90の添加量をアルミナ水和物に対して3%となるようにした以外は実施例1と同様にして被記録媒体を作製し、前記評価を行った。

【0101】

10

<実施例3>

第一発明の実施例3の被記録媒体のインク受容層の表面に、さらにV IOSORB90 (p-tert-ブチルフェニルサリシレート、共同薬品株式会社製)5部をエタノール95部に溶解した溶液を、インク受容層上にアルミナ水和物に対して1.0%添加されるように、オーバーコートして被記録媒体を作製し、前記評価を行った。

【0102】

<実施例4>

実施例1において、アルミナ水和物分散液Bをアルミナ水和物分散液Eに代え、β-チオジグリコールの添加量を2.55部(アルミナ水和物に対して15%)、ホウ酸の添加量を0.17部(アルミナ水和物に対して1%)、スミレーズレジジン1001の添加量を0.51部(アルミナ水和物に対して3%)、インク受容層にオーバーコートするV IOSORB90の添加量をアルミナ水和物に対して4.8%となるようにした以外は実施例1と同様にして被記録媒体を作製し、前記評価を行った。

20

【0103】

<実施例5>

実施例2において、β-チオジグリコールの代わりに3,3'-チオジプロピオン酸を1.21部(アルミナ水和物に対して7.1%)添加し、ホウ酸の添加量を0.17部(アルミナ水和物に対して1%)、スミレーズレジジン1001の添加量を0.34部(アルミナ水和物に対して2%)、インク受容層にオーバーコートするV IOSORB90の添加量をアルミナ水和物に対して3.0%となるようにした以外は実施例2と同様にして被記録媒体を作製し、前記評価を行った。

30

【0104】

<実施例6>

実施例2において、β-チオジグリコールの代わりに2,2'-チオジグリコール酸を2.55部(アルミナ水和物に対して15%)添加し、ホウ酸の添加量を0.85部(アルミナ水和物に対して5%)、スミレーズレジジン1001の添加量を0.51部(アルミナ水和物に対して3%)、インク受容層にオーバーコートするV IOSORB90の添加量をアルミナ水和物に対して3.0%となるようにした以外は実施例2と同様にして被記録媒体を作製し、前記評価を行った。

【0105】

<実施例7>

実施例2において、β-チオジグリコールの代わりに1,3-ジエチル-2-チオウレアを0.34部(アルミナ水和物に対して2%)添加し、ホウ酸の添加量を0.34部(アルミナ水和物に対して2%)、スミレーズレジジン1001の添加量を0.085部(アルミナ水和物に対して0.5%)、インク受容層にオーバーコートするV IOSORB90の添加量をアルミナ水和物に対して3.0%となるようにした以外は実施例2と同様にして被記録媒体を作製し、前記評価を行った。

【0106】

<実施例8>

実施例2において、β-チオジグリコールの代わりにチオウレアを0.17部(アルミナ

40

50

水和物に対して1%)添加し、ホウ酸の添加量を0.17部(アルミナ水和物に対して1%)、スミレズレジジン1001の添加量を0.017部(アルミナ水和物に対して1%)、インク受容層にオーバーコートするVIOSORB90の添加量をアルミナ水和物に対して3.0%となるようにした以外は実施例2と同様にして被記録媒体を作製し、前記評価を行った。

【0107】

<比較例1>

実施例7において、スミレズレジジン1001を添加せず、1,3-ジエチル-2-チオウレアの添加量を0.82部(アルミナ水和物に対して4.8%)とした以外は実施例7と同様にして被記録媒体を作製し、前記評価を行った。

【0108】

<比較例2>

比較例1において、スミレズレジジン1001を0.085部(アルミナ水和物に対して0.5%)添加し、VIOSORB90の代わりにSEESORB100(ベンゾフェノン系紫外線吸収剤;シプロ化成株式会社製)を5部エタノールに溶解した溶液を固形分換算でアルミナ水和物に対して3%添加されるようにオーバーコートした以外は比較例1と同様にして被記録媒体を作製し、前記評価を行った。

【0109】

<比較例3>

比較例2において、VIOSORB90の代わりにアデカスタブL77(ヒンダードアミン系光安定剤、旭電化工業株式会社製)を5部エタノールに溶解した溶液を固形分換算でアルミナ水和物に対して3%添加されるようにオーバーコートした以外は比較例2と同様にして被記録媒体を作製し、前記評価を行った。

【0110】

<比較例4>

アルミナ水和物分散液Cを100部(固形分17部)に、1,3'-ジエチル-2-チオウレア0.82部(アルミナ水和物に対して4.8%)、ニードラルU-15(酸化セリウム 固形分濃度15%;多木化学株式会社製)を固形分換算で0.51部(アルミナ水和物に対して3%)、3%ホウ酸水溶液を固形分換算で0.34部(アルミナ水和物に対して2%)、およびスミレズレジジン1001を固形分換算で0.085部(アルミナ水和物に対して0.5%)加えたものと、ポリビニルアルコール(PVA-235、クラレ株式会社製)1.7部を水15.3部に溶解したものを混合して塗工液を調製した。次にレジコート紙を基材とし、この基材上に先程調製した塗工液を乾燥塗布量40g/m²となるようにバーコート法にて塗工し、100℃で30分間熱風乾燥してインク受容層を形成して被記録媒体を作製した。しかし被記録媒体が黄色く着色してしまったため、前記評価は行わなかった。

【0111】

<比較例5>

比較例2において、ホウ酸を添加せず、SEESORB100の代わりにVIOSORB90を5部エタノールに溶解した溶液を固形分換算でアルミナ水和物に対して3%添加されるようにオーバーコートした以外は比較例2と同様にして被記録媒体を作製し、前記評価を行った。

【0112】

<比較例6>

比較例2において、1,3'-ジエチル-2-チオウレアを添加せず、SEESORB100の代わりにVIOSORB90を5部エタノールに溶解した溶液を固形分換算でアルミナ水和物に対して3%添加されるようにオーバーコートした以外は比較例2と同様にして被記録媒体を作製し、前記評価を行った。

【0113】

<比較例7>

10

20

30

40

50

比較例2において、SEESORB100を添加しなかった以外は比較例2と同様にして被記録媒体を作製し、前記評価を行った。

【0114】

<比較例8>

比較例7において、アルミナ水和物分散液Cの代わりにアルミナ水和物分散液Fを用い、VIOSORB90を5部エタノールに溶解した溶液を固形分換算でアルミナ水和物に対して3%添加されるようにオーバーコートした以外は比較例7と同様にして被記録媒体を作製し、前記評価を行った。

【0115】

<比較例9>

比較例7において、アルミナ水和物分散液Cの代わりにアルミナ水和物分散液Aを用い、VIOSORB90を5部エタノールに溶解した溶液を固形分換算でアルミナ水和物に対して3%添加されるようにオーバーコートした以外は比較例7と同様にして被記録媒体を作製し、前記評価を行った。

以上の実施例および比較例の評価結果を下記表2-2に示す。

【0116】

表 2 - 2

	評価 1	評価 2	評価 3
実施例 1	○	○	◎
実施例 2	○	○	◎
実施例 3 ※	○	○	◎
実施例 4	○	○	◎
実施例 5	○	○	◎
実施例 6	○	○	◎
実施例 7	○	○	◎
実施例 8	○	○	◎
比較例 1	△	△	◎
比較例 2	△	×	◎
比較例 3	△	△	◎
比較例 4	黄色に着色		
比較例 5	△	△	◎
比較例 6	×	△	◎
比較例 7	△	×	◎
比較例 8	△	○	◎
比較例 9	○	○	△

※オーバーコートによりテトラメチルチウラムモノスルフィドをインク受容層中に含浸させた。

【0117】

以上の実施例および比較例から明かなように、特定の平均粒径および多分散指数の無機微粒子、前記一般式(4)で表わされる化合物、ホウ素化合物、アクリルアミド-ジアリルアミン塩酸塩共重合体および硫黄化合物をインク受容層に同時に含有した被記録媒体に画像を記録した場合、室内での画像の堅牢性を左右する主たる原因であると考えられる大気中の窒素酸化物、硫黄酸化物、オゾンなどによる画像の変退色と光による変退色を効果的に防止することができた。特に硫黄系化合物を単独で用いた時よりも、前記一般式(4)で表される化合物をインク受容層中に含有させたときに、さらに耐ガス性を向上させた被記録媒体を作製することができた。

【0118】

「第三発明」

<実施例1>

前記アルミナ水和物分散液C100部（固形分17部）に、N, N'-ジエチルチオ尿素0.51部（アルミナ水和物に対して3%）、3%ホウ酸水溶液を固形分換算で0.34部（アルミナ水和物に対して2%）、アクリルアミド-ジアリルアミン塩酸塩共重合体として、スミレズレジン1001（住友化学株式会社製）を固形分換算で0.34部（アルミナ水和物に対して2%）、ポリビニルアルコール（PVA-235、クラレ株式会社製）1.7部を水15.3部に溶解したものを加えて塗工液を調製した。次にレジコート紙（王子製紙（株）製）を基材とし、この基材上に先程調製した塗工液を乾燥塗布量30g/m²となるようにバーコート法にて塗工し、100℃で30分間熱風乾燥してインク受容層を形成させた。次にベンゾトリアゾール（関東化学社製）をエタノールに溶解し、これを先に作製したインク受容層上に、アルミナ水和物に対して固形分換算で2.0%添加となるように、オーバーコートし、100℃、5分間熱風乾燥して被記録媒体を作製した。このようにして得られた被記録媒体を用いて前記評価を行った。

10

【0119】

<実施例2>

実施例1においてN, N'-ジエチルチオ尿素の添加量を0.85部（アルミナ水和物に対して5%）、スミレズレジン1001（住友化学株式会社製）の添加量を固形分換算で0.17部（アルミナ水和物に対して1%）、ベンゾトリアゾール（関東化学社製）の添加量をアルミナ水和物に対して固形分換算で0.5%となるようにした以外は実施例1と同様にして被記録媒体を作製し、前記評価を行った。

20

【0120】

<実施例3>

実施例1においてN, N'-ジエチルチオ尿素の添加量を2.04部（アルミナ水和物に対して12%）、3%ホウ酸水溶液の量を固形分換算で0.17部（アルミナ水和物に対して1%）とした以外は実施例1と同様にして被記録媒体を作製し、前記評価を行った。

【0121】

<実施例4>

実施例1においてベンゾトリアゾール（関東化学社製）の代わりにKEMISORB73（ケミプロ化成）をアルミナ水和物に対して固形分換算で2%添加した以外は実施例1と同様にして被記録媒体を作製し、前記評価を行った。

30

【0122】

<比較例1>

実施例1においてベンゾトリアゾール（関東化学社製）を添加しなかった以外は実施例1と同様にして被記録媒体を作製し、前記評価を行った。

<比較例2>

実施例1においてN, N'-ジエチルチオ尿素を添加しなかった以外は実施例1と同様にして被記録媒体を作製し、前記評価を行った。

【0123】

<比較例3>

実施例1においてホウ酸を添加しなかった以外は実施例1と同様にして被記録媒体を作製し、前記評価を行った。

<比較例4>

実施例1においてスミレズレジン1001（住友化学株式会社製）を添加しなかった以外は実施例1と同様にして被記録媒体を作製し、前記評価を行った。

以上の実施例および比較例の評価結果を下記表2-3に示す。

40

【0124】

表 2 - 3

	評価 1	評価 2	評価 3	評価 4
実施例 1	○	○	○	○
実施例 2	○	○	○	○
実施例 3	○	○	○	○
実施例 4	○	○	○	○
比較例 1	△	○	△	×
比較例 2	×	○	△	×
比較例 3	△	○	△	×
比較例 4	△	△	△	×

【0125】

以上の実施例および比較例から明らかなように、前記一般式(1)～(4)で表される化合物、ホウ素化合物、アクリルアミド-ジアリルアミン塩酸塩共重合体およびベンゾトリアゾール系化合物をインク受容層に含有させた本発明の被記録媒体は、室内における画像堅牢性を左右する主たる原因と考えられる大気中の窒素酸化物、硫黄酸化物、オゾンによる画像の退色および変色が効果的に抑えられていた。また、光などによる画像の退色や保存した場合の白地部分の黄変、さらには高温高湿環境下における印字後の染料のマイグレーションが防止され、記録画像の長期保存性に優れたものであった。

【0126】

【発明の効果】

インク受容層に無機微粒子と前記一般式(1)～(4)で表される少なくとも1種の化合物とアクリルアミド-ジアリルアミン塩酸塩共重合体とホウ素化合物を特定の比率で含有させる(第一発明)こと、無機微粒子の形状を特定する(第二発明)こと、さらには該インク受容層にベンゾトリアゾール系化合物を含有させる(第三発明)ことで、印字品位に優れ、長期保存における光や大気中の酸化物による画像の退色および変色と白地部分の黄変および染料インクのマイグレーションが抑制された被記録媒体を提供することができた。

フロントページの続き

(72)発明者 富原 隼人

茨城県水海道市坂手町5540-11 キヤノンファインテック株式会社内

Fターム(参考) 2C056 EA04 EA13 FC06

2H086 BA15 BA19 BA31 BA33 BA35 BA36 BA41 BA45

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ ~~BLACK BORDERS~~
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)